

## 专题介绍

## 天然高分子基缓蚀剂研究进展

陈志健 何 辉 周新文

河海大学材力学与材料学院 南京 211100

**摘要:** 缓蚀剂作为一种有效的抑制金属与恶劣环境作用产生腐蚀的手段已在工业中广泛应用,天然高分子作为金属缓蚀剂对环境无害,易得且可再生,已成为国内外缓蚀剂研究热点。本文概述了天然高分子基缓蚀剂对于金属在腐蚀性介质中缓蚀作用的应用研究进展。

**关键词:** 缓蚀剂 壳聚糖 淀粉 纤维素

**中图分类号:** TG174.2

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-6495(2016)05-0494-05

## 1 前言

腐蚀是现代工业中的一种极为严重的破坏因素,缓蚀剂作为一种有效的抑制金属腐蚀的手段已经得到广泛地应用。早期应用较多的缓蚀剂主要有铬酸盐、亚硝酸盐类,但是它们不仅对环境、人类健康具有一定的危害,而且对混凝土强度存在不利影响<sup>[1-5]</sup>。因为无机盐缓蚀剂在环保方面的问题,上世纪80年代以来有机类缓蚀剂得到很大发展,但是其价格高昂而且属于小分子化合物,缓蚀效果有限,因此难以在大型工程中广泛应用<sup>[6-9]</sup>。

近年来,随着国际形势的发展,对环境及人体无危害的环境友好型缓蚀剂的开发成为了缓蚀剂研究领域的一个重要方向。环境友好型缓蚀剂主要包括天然植物提取物<sup>[10-14]</sup>及天然高分子衍生物两大类。天然植物提取物类缓蚀剂是天然植物胶和组织液混合物,含有大量的有机活性中心,这些活性成分吸附在金属表面形成保护膜从而起到缓蚀作用,但其也存在组分复杂,提取液缓蚀性能不稳定等缺点。文献<sup>[15-17]</sup>对天然植物提取物类缓蚀剂进行了较为详尽的综述,本文主要针对国内外天然高分子衍生物缓蚀剂研究进展进行概述,并对天然高分子基缓蚀剂的应用及发展前景进行了展望。

## 2 壳聚糖基缓蚀剂

从壳聚糖分子结构看,壳聚糖在C2上有电负

性较大的氨基,在C3上有一个羟基,由于吸附作用可以在金属表面形成一种保护膜,对金属具有一定的保护作用。从构象上说,这种特殊的结构使得它们对一些金属在一定的pH值下具有螯合作用,能与 $\text{Fe}^{2+}$ 络合形成一层致密的“钝化膜”,阻止金属腐蚀。

Cheng等<sup>[18]</sup>研究了羧甲基壳聚糖对于在1 mol/L HCl溶液中裸钢的缓蚀作用。随着羧甲基壳聚糖的浓度增加,腐蚀速率逐渐下降,当浓度为200 mg/L时,最大缓蚀效率为93%。随着浓度的增加,腐蚀电流密度下降,腐蚀反应表观活化能逐渐上升,这说明腐蚀反应越来越难进行,主要是由于金属表面形成了保护膜,相比空白掺羧甲基壳聚糖的腐蚀电位虽负移但变化较小,表明羧甲基壳聚糖为一种混合控制型缓蚀剂,羧甲基壳聚糖的存在使得溶液中的电荷转移电阻增大,双电层电容下降。羧甲基壳聚糖的吸附机理主要分为两步:首先,在低温下,带正电荷N原子与带负电荷金属表面产生静电作用,即物理吸附;随后,缓蚀剂中N、O原子与Fe中空d轨道共用电子对形成化学吸附。

Alsabagh等<sup>[19]</sup>研究了天然壳聚糖及其疏水改性衍生物对于裸钢在1 mol/L HCl溶液中的缓蚀效率。实验发现,纯壳聚糖在金属与腐蚀介质界面无表面活性,但其化学结构中的一 $\text{NH}_2$ 、一 $\text{OH}$ 基团能够吸附到金属表面,具有一定的缓蚀效果。羧甲基壳聚糖由于疏水链段较短,呈现低表面活性,但羧甲基壳聚糖分子中还含有一 $\text{COOH}$ ,与金属表面相互作用较前者强,缓蚀效果也更好。25℃下经脂肪族或芳香族改性壳聚糖缓蚀剂掺量为250 mg/L时,缓蚀效率在67.56%与93.23%之间。羧甲基壳聚糖硫脲衍生物由于具有更多活性位点及高表面活性,缓蚀效率为97%。

定稿日期: 2015-11-16

基金项目: 中央高校基本科研费项目(B12020126),淮安市科技支撑(工业)项目(HAG2013072),河海大学淮安研究院开放基金重点项目(2014502712)和国家大学生创新实验计划项目(201510294077)资助

作者简介: 陈志健,男,1992年生,硕士生

通讯作者: 何辉, E-mail: chenzy98@yahoo.com, 研究方向为高性能混凝土外加剂

DOI: 10.11903/1002.6495.2015.329

Hefnawy 等<sup>[20]</sup>研究发现,当酶解壳聚糖缓蚀剂浓度为12~37 mg/L时,缓蚀效率为75.4%~97.8%,结果表明该化合物作为一种吸附型缓蚀剂,随着浓度增加,更多分子吸附到金属表面,腐蚀速率下降;商品壳聚糖缓蚀剂相同掺量下,缓蚀效率则低于前者。从两者吉布斯自由能比较来看,酶解壳聚糖与裸钢表面化学吸附作用比后者更强。这可能是由于酶解壳聚糖相比商品壳聚糖颗粒更小的缘故。另外,酶解壳聚糖及商品壳聚糖在裸钢表面的吸附分别符合Langmuir, Flory-Huggins 动热力学等温吸附模型。

Li 等<sup>[21]</sup>研究发现 25 °C 下 CS-MAA-EN 掺量 0.2%~0.3% 时,缓蚀效率接近 90%,而 CS-MAA-TN 掺量为 0.02% 时缓蚀效率为 85%。这是因为后者分子链中—NH<sub>2</sub> 数太多,导致缓蚀剂与金属之间的吸附解吸附平衡遭到破坏。Q235 钢的腐蚀产物降低了金属表面的活性,缓蚀剂不能再吸附继而加速了金属腐蚀。另一方面,CS-MAA-TN 支链太长,吸附位点不一致,这些因素也不利于紧密保护膜的形成。

El-Haddad<sup>[22]</sup>研究发现随着壳聚糖浓度的增加,缓蚀率不断增加,(25±2) °C 下,浓度为 8×10<sup>-6</sup> mol/L 时缓蚀效率为 92%,这是由于缓蚀剂吸附到 Cu/HCl 溶液界面阻碍 Cu 受到腐蚀。腐蚀电位略微负移表明缓蚀剂对于氧阴极还原反应的影响强于 Cu 阳极氧化反应,这意味着壳聚糖是一种混合控制型缓蚀剂,但对阴极控制作用更为明显。通过计算得到吉布斯自由能为-42.2 kJ/mol,首先保证了吸附过程的自发性以及吸附稳定性,其次表明壳聚糖在 Cu 表面的吸附机理更倾向于化学吸附而不是物理吸附。

### 3 淀粉基缓蚀剂

淀粉是一种来源广泛,且环境友好的天然高分子化合物,淀粉主要是以葡萄糖剩基的基环通过  $\alpha$ -(1→4)-D 键连接形成的共聚物<sup>[23]</sup>。淀粉分子量很高,粘度大,不能满足工业发展的特殊需要。因此需对淀粉进行适当的降解,获得溶解度增加、黏度低的低分子量产物。淀粉分子结构上的糖苷键和羟基化学性质活泼,可利用糖苷键断裂或者利用葡萄糖残基上的三个羟基的活性引入缓蚀功能基团,从而得到多种淀粉基缓蚀剂。

#### 3.1 淀粉型

Bello 等<sup>[24]</sup>通过对树薯淀粉进行物理和化学改性制备得到两种试样:活化凝胶化淀粉(AS)、两种不同取代度的羧甲基淀粉(CMS<sub>0.13</sub>/CMS<sub>0.24</sub>),并将其作为缓蚀剂评价对于碳钢在碱性环境下 200 mg/L NaCl 溶液中的缓蚀行为。实验发现,AS 与 CMS 的

缓蚀保护作用取决于分子链上活性基团种类和数量。AS 缓蚀作用比 CMS 更好,并且后者的缓蚀作用随着取代度的增加而上升。这可能主要是 AS 分子链上的活性基团与金属表面的强烈相互作用以及它的低亲水性所造成的。原子力显微镜观察发现,碳钢在掺加 AS 的溶液浸泡 24 h 后仍然具有较高的防腐蚀性,EIS 证实随着浸泡时间的延长,线性极化电阻值增加,与腐蚀速率成反比。Ochoa 等<sup>[25]</sup>也研究了 AS 与 CMS<sub>0.24</sub> 在 pH 值为 10±0.5 的 200 mg/L NaCl 中对 XC35 碳钢的缓蚀行为。EIS 结果显示 AS 是一种混合型缓蚀剂,而 CMS 主要抑制了阴极反应过程。两者保护作用都随着缓蚀剂浓度上升而增强;然而浸泡 24 h 后,CMS<sub>0.24</sub> 失去缓蚀作用,而 AS 分子却仍然发挥缓蚀效果。AS 浓度在 200 mg/L 时浸泡实验即可表现出很好的缓蚀效果,而 CMS<sub>0.24</sub> 则需要更高的浓度才能保证金属表面光亮。

Rosliza 等<sup>[26]</sup>研究了木薯淀粉对于 AA6061 合金在海水中缓蚀行为。实验发现,木薯淀粉在 AA6061 合金表面吸附覆盖,形成一层保护膜导致合金与腐蚀介质隔离,也就是木薯淀粉作为一种膜缓蚀剂控制了腐蚀速率。另外木薯淀粉的吸附过程符合 Langmuir 等温吸附方程,计算得到吉布斯自由能 > -40 kJ/mol,因此为物理吸附。扫描电镜(SEM)及能谱分析(EDS)显示,木薯淀粉掺量 600 mg/L 时,浸泡在海水中 60 d 的试样表面 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 钝化膜被破坏了 50%,而 1000 mg/L 掺量下这一数值仅为 14%,证明木薯淀粉是一种优异的缓蚀剂。

Mobin 等<sup>[27]</sup>研究发现,30 °C 下浓度为 200 mg/L 时,纯淀粉的缓蚀效率最高为 66.21%。纯淀粉的缓蚀效率在很低浓度十二烷基硫酸钠(SDS)和甲基溴化铵(CTAB)这两种表面活性剂的存在下大幅上升。5 mg/L 阴离子 SDS+淀粉通过静电作用,帮助其牢固吸附在金属表面,展现更高的缓蚀率。掺加淀粉+1 mg/L CTAB 下的缓蚀效率也高于纯淀粉。淀粉单独使用或与 SDS、CTAB 联用都符合 Langmuir 等温吸附方程。吉布斯自由能在 -9.96~-35.54 kJ/mol 之间,证明带电荷缓蚀剂分子与带电荷金属存在静电相互作用。

Li 等<sup>[28]</sup>使用丙烯酰胺接枝木薯淀粉得到一种新型缓蚀剂(CSGC)。CSGC 缓蚀作用优于单纯使用 CS 或 AA,浓度为 100 mg/L 时金属表面吸附达到饱和,高温下缓蚀效果仍然优异。极化曲线显示,20 °C 下 CSGC 为混合控制型缓蚀剂,而 50 °C 则为阴极控制型缓蚀剂。热力学分析显示,CSGC 在金属表面的吸附涉及物理及化学作用,且为放热过程。

### 3.2 淀粉降解产物型

$\beta$ -环糊精 ( $\beta$ -CD) 作为淀粉的降解产物, 是一种立体环状结构的低聚糖, 内部带有一疏水空腔而外部带有大量羟基, 相对分子质量适中。暴露的羟基能够通过 O 原子与金属表面键合作为吸附中心, 因此  $\beta$ -CD 衍生物很有可能作为一种优异的金属缓蚀剂。Yan 等<sup>[29]</sup>通过将聚丙烯酰胺引入  $\beta$ -环糊精 ( $\beta$ -CD) 得到一种新型缓蚀剂 (ACDPAM)。极化曲线测试表明, ACDPAM 为混合控制型缓蚀剂。随着浓度的增加, 缓蚀效率逐渐增加, 这可能是由于随着聚合物浓度的上升, 分子链中  $-\text{OH}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{NH}_2$  数量增加, X70 钢表面覆盖率增加, 缓蚀效果增强。温度上升虽会导致缓蚀效率下降, 但在高温下仍然展现较好的缓蚀效果。羧甲基壳聚糖的浓度为 150 mg/L, 25  $^{\circ}\text{C}$ , 缓蚀效率最高为 88.4%。热力学数据分析表明, X70 钢溶解是吸热过程, 且缓蚀剂在其表面吸附由化学吸附控制。

Fan 等<sup>[30]</sup>研究了十八胺 (ODA) 与  $\beta$ -CD 反应得到一种复合物可以作为碳钢的缓蚀剂。实验表明, 在酸废液中, 该复合物溶解性好,  $\beta$ -CD 空腔内可释放出 ODA 分子, 吸附在碳钢表面形成一层亲油性薄膜, 薄膜厚度  $< 1.8 \text{ nm}$ 。随着复合物浓度的上升, 腐蚀速率下降, 浓度为 50 mg/L 时, 腐蚀速率为 0.0098 mm/a, 缓蚀效率最高为 96.08%。Tafel 曲线显示, 该复合物是一种混合控制型缓蚀剂, 并对阳极溶解过程有更明显的阻碍作用。

## 4 纤维素基缓蚀剂

纤维素是最具代表性的天然高分子材料, 它以纤维素二糖为重复单元, 通过  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-D 糖苷键连接而成线性高分子, 是地球上最丰富的多糖物质<sup>[31]</sup>。纤维素分子链上每个脱水葡萄糖单元上有 3 个可供反应的羟基, 因此可对于纤维素进行改性, 通过引入具有缓蚀功能的基团, 其中 N、O、S 原子可与钢筋 Fe 原子形成螯合环, 在钢筋表面形成保护膜, 阻碍钢筋腐蚀。

### 4.1 羧甲基纤维素型

Bayol 等<sup>[32]</sup>研究了羧甲基纤维素钠盐 (Na-CMC) 对于裸钢在盐酸中缓蚀行为的影响。结果显示, 当 Na-CMC 掺量为 0.04% 时, 缓蚀效率达 72%。EIS 表明随着 Na-CMC 的加入, 极化电阻上升, 双电层电容下降, 证实该缓蚀剂阻止了酸的侵蚀及 Fe 溶解反应。缓蚀剂吸附到裸钢表面符合 Langmuir 等温吸附方程, 吉布斯自由能为  $-51.0 \text{ kJ/mol}$ , 表明 Na-CMC 在碳钢表面的吸附是自发过程, 缓蚀剂分子与金属表面发生了电子转移或共用电子, 形成一种键

合使得 Na-CMC 能牢固吸附在金属表面。掺加 0.04% Na-CMC 随着温度增加, 缓蚀效率下降, 表明高温下缓蚀剂对金属表面保护性下降, 缓蚀剂解吸附速率增加。

Solomon 等<sup>[33]</sup>研究了羧甲基纤维素 (CMC) 对于裸钢在硫酸介质中的缓蚀吸附行为。实验表明 CMC 在裸钢表面是一种物理吸附, 且符合 Langmuir 等温吸附方程。由失重法、氢气还原法、热力学方法所得到的金属表面覆盖率与 Polany 电势  $\delta$  之间关系符合 Dubinin-Radushkevich 等温吸附模型, 缓蚀机理也进一步由  $E_a$  得到验证。

Umoren 等<sup>[34]</sup>发现 CMC 可以作为裸钢在硫酸中的一种缓蚀剂, 并研究了与卤化物复合使用时对裸钢的缓蚀效果。实验发现, 缓蚀率随着浸泡时间延长而增加, 但随着温度上升而下降。Cl<sup>-</sup> 对 CMC 的缓蚀有拮抗作用, 而 I<sup>-</sup> 却与 CMC 的缓蚀存在协同作用。CMC 单掺或与卤化物复掺都符合 Langmuir 等温吸附方程, 并且这种吸附在本质上是自发进行的。

### 4.2 羟乙基纤维素型

Deyab 等<sup>[35]</sup>研究了羟乙基纤维素 (HEC) 作为缓蚀剂对于锌-碳电池的缓蚀作用。实验结果显示, 298K 下羧甲基壳聚糖的浓度为 300 mg/L, 在 26% 氯化铵溶液中缓蚀效率最高为 92.07%, 这一结果也与由 EIS 数据计算结果相吻合。腐蚀电位变化小于 85 mV, 腐蚀电流逐渐减小, 表明该化合物在氯化铵溶液中对于 Zn 来说是一种混合型缓蚀剂, 而进一步提高 HEC 浓度则会导致溶液黏度增加, 缓蚀率受到不利影响。由极化曲线测试和 EIS 分别计算得到的吉布斯自由能都在  $-37 \text{ kJ/mol}$  左右, 表明 Zn 表面既存在物理吸附也存在化学吸附。

Arukalam 等<sup>[36]</sup>研究发现 HEC 对于 AA1060 在盐酸溶液中是一种有效的可溶性的绿色缓蚀剂。缓蚀率及金属表面覆盖率随着缓蚀剂浓度增加而上升, 腐蚀电流则随着缓蚀剂浓度增加而下降。Arukalam 等<sup>[37]</sup>还研究了 HEC 对于裸钢和铝在硫酸溶液中的缓蚀作用。对于裸钢来说, 加入 HEC 后电荷转移电阻升高, 掺加 HEC+KI 后, 电荷转移电阻进一步上升, 表明 KI 与 HEC 存在协同作用。而对于 Al 来说, 掺加 HEC+KI 后, 电荷转移电阻下降, 相应地表吸附面层厚度下降, 导致缓蚀率下降, 证明 KI 与 HEC 存在拮抗作用。极化曲线表明, HEC 对于裸钢的缓蚀能力要远强于 Al。HEC 在裸钢表面的吸附符合 Freundlich 等温吸附方程; 而 HEC 在 Al 表面的吸附则符合 Langmuir 等温吸附方程。

### 4.3 其他纤维素型

Okechi 等<sup>[38]</sup>研究了羟丙基甲基纤维素 (HPMC) 作为缓蚀剂对于 Al 在硫酸中的缓蚀效果。实验证明 HPMC 对于 Al 能起到缓蚀作用, 缓蚀作用随着 HPMC 浓度的增加而提升, 掺加 KI 使得缓蚀效果得到进一步提升。Rajeswari 等<sup>[39]</sup>研究了羟丙基纤维素 (HPC) 作为缓蚀剂对于 Fe 涂层的缓蚀作用。实验发现, 室温下 HPC 的缓蚀效率最高达 89.7%, 这可能是由于 HPC 的侧链与金属表面相互作用较好。而浓度大于 500 mg/L 后, 缓蚀效率增加并不明显。掺加 KI 实验表明, KI 在低掺量下与 HPC 存在拮抗作用, 而在高掺量 I 有助于稳定缓蚀剂在金属表面的吸附。

### 5 结语

壳聚糖来源于甲壳素, 制备提取工艺复杂, 工业化产能偏低, 因此价格较高, 其主要应用于生物医药、食品工业等方面。壳聚糖基衍生物作为缓蚀剂生产成本过高, 不易在钢筋防腐工程中得到广泛应用。然而相比壳聚糖, 淀粉虽然具有价廉易得的优势, 但与壳聚糖相比分子链中无 -NH<sub>2</sub> 定位基团, 其在金属表面的吸附覆盖作用相对较小, 因此缓蚀效率不如前者。而纤维素是世界上最丰富的多糖材料, 相比前两者工艺简单, 掺量低, 且对于 Al、裸钢等金属在不同腐蚀性介质中都有良好的缓蚀效果, 因此纤维素基缓蚀剂具有更好的发展前景。

缓蚀剂的绿色化在现代材料防腐方面具有极为重要的经济和社会意义。天然高分子基缓蚀剂的研究与开发是时代的要求, 基于绿色化学的观念, 从缓蚀剂的分子设计、合成路线、复配增效、应用性能等方面出发, 综合评价和认识缓蚀剂应用开发的环境负荷及经济效益, 是缓蚀剂及其技术发展的方向。

### 参考文献

- [1] Okeniyi J O, Omotosho O A, Ajayi O O, et al. Effect of potassium-chromate and sodium-nitrite on concrete steel-rebar degradation in sulphate and saline media [J]. *Constr. Build. Mater.*, 2014, 50: 448
- [2] Huang D, Hu J, Song G, et al. Inhibition effect of inorganic and organic inhibitors on the corrosion of Mg-10Gd-3Y-0.5Zr alloy in an ethylene glycol solution at ambient and elevated temperatures [J]. *Electrochim. Acta*, 2011, 56(27): 10166
- [3] Królikowski A, Kuziak J. Impedance study on calcium nitrite as a penetrating corrosion inhibitor for steel in concrete [J]. *Electrochim. Acta*, 2011, 56(23): 7845
- [4] Amin M A, Hassan H H, Abd El Rehim S S. On the role of NO<sub>2</sub><sup>-</sup> ions in passivity breakdown of Zn in deaerated neutral sodium nitrite solutions and the effect of some inorganic inhibitors [J]. *Electrochim. Acta*, 2008, 53(5): 2600
- [5] Balaskas A C, Kartsonakis I A, Snihirova D, et al. Improving the

- corrosion protection properties of organically modified silicate-epoxy coatings by incorporation of organic and inorganic inhibitors [J]. *Prog. Org. Coat.*, 2011, 72(4): 653
- [6] Bian Y, Zhai W, Zhu B. 5-methyl-1H-benzotriazole as potential corrosion inhibitor for electrochemical-mechanical planarization of copper [J]. *Trans. Nonferrous Met. Soc.*, 2013, 23(8): 2431
- [7] Prabakaran M, Venkatesh M, Ramesh S, et al. Corrosion inhibition behavior of propyl phosphonic acid-Zn<sup>2+</sup> system for carbon steel in aqueous solution [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2013, 276: 592
- [8] Vagin M Y, Trashin S A, Karyakin A A. Corrosion protection of steel by electropolymerized lignins [J]. *Electrochem. Commun.*, 2006, 8(1): 60
- [9] Choi H, Kim K Y, Park J M. Encapsulation of aliphatic amines into nanoparticles for self-healing corrosion protection of steel sheets [J]. *Prog. Org. Coat.*, 2013, 76(10): 1316
- [10] El Hamdani N, Fdil R, Tourabi M, et al. Alkaloids extract of *Retama monosperma* (L.) Boiss. seeds used as novel eco-friendly inhibitor for carbon steel corrosion in 1 M HCl solution: Electrochemical and surface studies [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2015, 357: 1294
- [11] Deyab M A. Corrosion inhibition of aluminum in biodiesel by ethanol extracts of Rosemary leaves [J]. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2015, 58: 536
- [12] Chevalier M, Robert F, Amusant N, et al. Enhanced corrosion resistance of mild steel in 1M hydrochloric acid solution by alkaloids extract from aniba *rosaeodora* plant: Electrochemical, phytochemical and XPS studies [J]. *Electrochim. Acta*, 2014, 131: 96
- [13] Shabani-Nooshabadi M, Ghandchi M S. Santolina chamaecyparissus extract as a natural source inhibitor for 304 stainless steel corrosion in 3.5% NaCl [J]. *J. Eng. Chem.*, 2015, 31: 231
- [14] Grassino A N, Halambek J, Djaković S, et al. Utilization of tomato peel waste from canning factory as a potential source for pectin production and application as tin corrosion inhibitor [J]. *Food Hydrocolloid.*, 2016, 52: 265
- [15] Kesavan D, Gopiraman M, Sulochana N. Green iInhibitors for corrosion of metals: A review [J]. *Chem. Sci. Rev. Lett.*, 2012, 1(1): 1
- [16] Raja P B, Sethuraman M G. Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media-A review [J]. *Mater. Lett.*, 2008, 62(1): 113
- [17] Arthur D E, Jonathan A, Ameh P O, et al. A review on the assessment of polymeric materials used as corrosion inhibitor of metals and alloys [J]. *Int. J. Ind. Chem.*, 2013, 4(1): 1
- [18] Cheng S, Chen S, Liu T, et al. Carboxymethylchitosan as an eco-friendly inhibitor for mild steel in 1 M HCl [J]. *Mater. Lett.*, 2007, 61(14/15): 3276
- [19] Alsabagh A M, Elsabee M Z, Moustafa Y M, et al. Corrosion inhibition efficiency of some hydrophobically modified chitosan surfactants in relation to their surface active properties [J]. *Egypt J. Pet.*, 2014, 23(4): 349
- [20] Hefnawy A, Hussein A, Abbas R, et al. Enzymatically modified chitosan by *Streptomyces lividans* as a green inhibitor for steel corrosion in acidic medium [J]. *Int. J. Chem. Appl. Biol. Sc.*, 2014, 1(6): 124
- [21] Li H, Li H, Liu Y, et al. Synthesis of polyamine grafted chitosan copolymer and evaluation of its corrosion inhibition performance

- [J]. J. Korean Chem. Soc., 2015, 59(2): 142
- [22] El-Haddad M N. Chitosan as a green inhibitor for copper corrosion in acidic medium [J]. Int. J. Biol. Macromol., 2013, 55: 142
- [23] Szychaj T, Wilpiszewska K, Zdanowicz M. Medium and high substituted carboxymethyl starch: Synthesis, characterization and application [J]. Starch., 2013, 65(1/2): 22
- [24] Bello M, Ochoa N, Balsamo V, et al. Modified cassava starches as corrosion inhibitors of carbon steel: An electrochemical and morphological approach [J]. Carbohydr. Polym., 2010, 82(3): 561
- [25] Ochoa N, Bello M, Sancristóbal J, et al. Modified cassava starches as potential corrosion inhibitors for sustainable development [J]. Mater. Res., 2013, 16(6): 1209
- [26] Rosliza R, Wan Nik W B. Improvement of corrosion resistance of AA6061 alloy by tapioca starch in seawater [J]. Curr. Appl. Phys., 2010, 10(1): 221
- [27] Mobin M, Khan M A, Parveen M. Inhibition of mild steel corrosion in acidic medium using starch and surfactants additives [J]. J. Appl. Polym. Sci., 2011, 121(3): 1558
- [28] Li X, Deng S. Cassava starch graft copolymer as an eco-friendly corrosion inhibitor for steel in  $H_2SO_4$  solution [J]. Korean J. Chem. Eng., 2015, 32(11): 2347
- [29] Yan X, Zou C, Qin Y. A new sight of water-soluble polyacrylamide modified by  $\beta$ -cyclodextrin as corrosion inhibitor for X70 steel [J]. Starch-Stärke, 2014, 66(11/12): 968
- [30] Fan B, Wei G, Zhang Z, et al. Characterization of a supramolecular complex based on octadecylamine and  $\beta$ -cyclodextrin and its corrosion inhibition properties in condensate water [J]. Corros. Sci., 2014, 83: 75
- [31] Prado H J M. Cationization of polysaccharides: A path to greener derivatives with many industrial applications [J]. Eur. Polym. J., 2014, 52: 53
- [32] Bayol E, Gurten A, Dursun M, et al. Adsorption behavior and inhibition corrosion effect of sodium carboxymethyl cellulose on mild steel in acidic medium [J]. Acta Phys.-Chim. Sin., 2008, 24(12): 2236
- [33] Solomon M M, Umoren S A, Udosoro I I, et al. Inhibitive and adsorption behaviour of carboxymethyl cellulose on mild steel corrosion in sulphuric acid solution [J]. Corros. Sci., 2010, 52(4): 1317
- [34] Umoren S A, Solomon M M, Udosoro I I, et al. Synergistic and antagonistic effects between halide ions and carboxymethyl cellulose for the corrosion inhibition of mild steel in sulphuric acid solution [J]. Cellulose, 2010, 17(3): 635
- [35] Deyab M A. Hydroxyethyl cellulose as efficient organic inhibitor of zinc-carbon battery corrosion in ammonium chloride solution: Electrochemical and surface morphology studies [J]. J. Power Sour., 2015, 280: 190
- [36] Arukalam I O, Obidiegwu M U. The inhibition of aluminium corrosion in hydrochloric acid solution by hydroxyethylcellulose [J]. Acad. Res. Int., 2011, 1(3): 484
- [37] Arukalam I O, Madufor I C, Ogbobe O, et al. Experimental and theoretical studies of hydroxyethyl cellulose as inhibitor for acid corrosion inhibition of mild steel and aluminium [J]. Open Corros. J., 2014, 6(1): 1
- [38] Okechi A I, Chimezie M I, Ogbobe O, et al. Hydroxypropyl methylcellulose as a polymeric corrosion inhibitor for aluminium [J]. Pigm. Resin. Technol., 2014, 43(3): 151
- [39] Rajeswari V, Kesavan D, Gopiraman M, et al. Physicochemical studies of glucose, gellan gum, and hydroxypropyl cellulose—Inhibition of cast iron corrosion [J]. Carbohydr. Polym., 2013, 95(1): 288